(Translation)

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application:

March 31, 2003

Application Number:

2003-094402

[ST. 10/C]:

JP2003-094402

Applicant(s):

Incorporated Administrative Agency,

National Agriculture and Bio-oriented Research Organization

Rohm and Haas Japan K.K.

March 5, 2004

Yasuo Imai

Commissioner, Japan Patent Office

Certificate No. 2004-3017461

[Document Name] Application for Patent

[Docket Number] RP-2-1546

[To] Commissioner, Japan Patent Office

[Inventor]

[Address] 2-1, Fujimoto, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken

c/o National Institute of Fruit Tree Science,

Incorporated Administrative Agency,

National Agricultural Research Organization

[Name] Yoshiki KASHIMURA

[Inventor]

[Address] 2-1, Fujimoto, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken

c/o National Institute of Fruit Tree Science,

Incorporated Administrative Agency,

National Agricultural Research Organization

[Name] Hiroko HAYAMA

[Inventor]

[Address] 2-1, Fujimoto, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken

c/o National Institute of Fruit Tree Science,

Incorporated Administrative Agency,

National Agricultural Research Organization

[Name] Akiko ITO

[Applicant]

[Identification Number] 501203344

[Name] Incorporated Administrative Agency,

National Agricultural Research Organization

[Applicant]

[Identification Number]

591019726

[Name]

Rohm and Haas Japan K.K.

[Agent]

[Identification Number]

100073139

[Patent Attorney]

[Name]

Minoru SENDA

[Appointed Agent]

[Identification Number]

100112586

[Patent Attorney]

[Name]

Koji HASHIMOTO

[Indication of Fee]

[Deposit Account Number]

011796

[Fee]

¥8,400

[Other]

Ratio of the share of all parties other than the national

government and the related entities is 4/10.

[List of Materials Submitted]

[Material Name]

Specification

1

[Material Name]

Abstract

1

[General Power of Attorney Number]

9705233

[Necessity of Proof]

Yes

[Name of Document] Specification

[Title of the invention]

Technique for effectively treating 1-substituted-cyclopropene [Claims]

[Claim 1] A method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product, comprising a step of contact treating the agricultural product under reduced pressure conditions with a cyclopropene compound having the following formula:

wherein, R is hydrogen, or substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, phenyl or naphthyl group; and substituents are independently halogen, alkoxy, or substituted or unsubstituted phenoxy.

[Claim 2] The method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product according to claim1, wherein R of the cyclopropene compound is (C1-C8)alkyl.

[Claim 3] The method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product according to claim 1 or 2, wherein the agricultural product is selected from the group consisting of fruit, vegetables and ornamental plants.

[Claim 4] The method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product according to any one of claims 1 to 3, wherein the agricultural product is a fruit of a plant selected from the group consisting of an apple, a pear, a persimmon, a peach, a plum, a melon and a Japanese apricot.

[Claim 5] The method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product according to any one of claims 1 to 4, wherein the reduced pressure condition is a pressure of 50 kPa or less.

[Detailed explanation of the invention]

[0001]

[Technical field to which the invention belongs]

The present invention relates to a method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product using a cyclopropene compound.

[0002]

[Prior art]

In many agricultural products including fruit, vegetables and ornamental plants, various aging phenomena progress after harvesting. In a fruit such as an apple, a pear and the like, softening of flesh, reduction in the content of acid, and discoloration of flesh progress, in vegetables such as lettuce, development of russet spotting progresses, and in ornamental plants such as a carnation, withering of a petal, and flower falling progress, respectively. In many cases, since these aging phenomena are promoted by ethylene which is one kind of plant hormones, in order to suppress deterioration of the quality of an agricultural product due to aging in storage, distribution and selling process, various ethylene production suppressing agents and ethylene activity inhibiting agents have been developed.

Among these drugs, 1-methylcyclopropene has the extremely strong effect of inhibiting ethylene activity, and the remarkable effect of suppressing deterioration of the quality is recognized in agricultural products including many fruits, vegetables and ornamental plants, such as

an apple, a pear, a persimmon, a banana, an avocado, a lettuce and a carnation. Conventionally, treatment for suppressing deterioration of the quality of an agricultural product with 1-methylcyclopropene has been performed by sealing an agricultural product to be treated, together with the air containing 1-methylcyclopropene in an air-tight storehouse for a predetermined period of time.

[0003]

However, the effect of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product with cyclopropene a compound 1-methylcyclopropene depends on a treating time, and in order to obtain the practical effect of suppressing deterioration of the quality, a treating time of about 12 to 24 hours was necessary depending on a kind of an agricultural product. For this reason, the quality deterioration suppressing treatment is performed at minimum by a unit of a shipment amount per day, so that in treatment in fruit sorting place, large scale treating facilities having the high air tightness were necessary. In addition, when treatment of about 12 to 24 hours is performed, there was a problem that agricultural products harvested during day cannot be forwarded on that day, and may be at earliest forwarded on the next day from harvesting in some cases.

[0004]

[Problems to be solved by the invention]

The present inventors studied the effect of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product with a cyclopropene compound under a variety of conditions. As a result, they have found that, by contacting an agricultural product with a cyclopropene compound under the reduced pressure conditions, the effect of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product is obtained in the remarkably shorter

time as compared with the conventional treatment under a normal pressure, which resulted in completion of the present invention.

[0005]

The present invention has been made in view of the circumstances, and an object of the present invention is to provide a method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product using a cyclopropene compound, which can suppress deterioration of the quality of the agricultural product in a shorter time as compared with a time of contacting an agricultural product with the cyclopropene compound necessary under a normal pressure, by contacting the agricultural product with the cyclopropene compound under the reduced pressure conditions.

[0006]

[Means for solving the problem]

The present invention relates to a method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product, comprising a step of contact-treating the agricultural product under reduced pressure conditions with a cyclopropene compound having the following formula:

wherein, R is hydrogen, or substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, phenyl or naphthyl group; and substituents are independently halogen, alkoxy, or substituted or unsubstituted phenoxy.

[0007]

[Mode for the carrying out the invention]

In the present invention, a cyclopropene compound is a compound

having the following formula:

wherein, R is hydrogen, or substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, phenyl or naphthyl group; and substituents are independently halogen, alkoxy, or substituted or unsubstituted phenoxy.

As used herein, the term "alkyl" means a straight or branched (C1·C20) alkyl group, and examples thereof include methyl, ethyl, n·propyl, isopropyl, 1·ethylpropyl, n·butyl, tert·butyl, isobutyl, 2,2·dimethylpropyl, pentyl, octyl and decyl. The terms "alkenyl" and "alkynyl" mean (C3·C20) alkenyl and (C3·C20) alkynyl groups and examples thereof include 2·propenyl, 2·butenyl, 3·butenyl, 2·methyl·2·propenyl, and 2·propynyl. The term "cycloalkylalkyl" means a (C1·C15) alkyl group substituted with a (C3·C6)cycloalkyl group, and example thereof include cyclopropylmethyl, cyclopropylethyl, cyclobutylmethyl and cyclopnetylethyl. The term "haloalkyl" refers to an alkyl group in which at least one hydrogen atom is substituted with halogen atom. The term "halogen" refers to fluorine, chlorine, bromine and iodine.

Preferably, R is (C1-C10)alkyl, more preferably, R is (C1-C8)alkyl, still more preferably, R is (C1-C4)alkyl, and most preferably, R is methyl.

[0008]

As a cyclopropene compound in the present invention, a commercially available cyclopropene compound may be used, or a cyclopropene compound prepared by any publicly known method may be used. Examples of a process for preparing a cyclopropene compound include,

but not limited thereto, processes disclosed in U.S.P. Nos. 5518988 and 6017849.

[0009]

In the present invention, an amount of a cyclopropene compound in contact treatment varies depending on a kind of an agricultural product, reduced pressure conditions, and a kind of a cyclopropene compound, and may be an amount by which deterioration of the quality of an agricultural product can be suppressed, being not particularly limited. Preferably, an amount of a cyclopropene compound to be contacted with an agricultural product is 10 ppb to 2000 ppb, more preferably 500 ppb to 1000 ppb as the cyclopropene concentration in the ambient atmosphere of an agricultural product in contact treatment.

[0010]

"Under reduced pressure conditions" in the present invention refers to under a pressure lower than a normal pressure in which, when a cyclopropene compound and an agricultural product are contact-treated under the same conditions other than a pressure and a contact treating time, the quality deterioration suppressing effect equivalent to or superior to the quality deterioration effects suppressing attained contact-treatment under normal pressure conditions is attained in a shorter period of time than a contact-treating time under normal pressure conditions; and/or under a pressure lower than a normal pressure in which, when a cyclopropene compound and an agricultural product are contact-treated under the same conditions other than a pressure, the effect superior to the quality deterioration suppressing effect attained by contact-treatment under normal pressure conditions is obtained. Here, examples of aspects of the effect superior to the effect under normal

pressure conditions include extending a period of time during which various aging phenomena due to ethylene can be prevented, and/or suppressing extents of various aging phenomena due to ethylene. Specifically, reduced pressure conditions vary depending on a cyclopropene compound and an amount of a cyclopropene compound to be used, a kind of an agricultural product and the like, preferably a pressure of 50 kPa or less, more preferably 35 kPa or less, still more preferably 25 kPa or less, and most preferably 12.5 kPa or less. A lower limit of a pressure under reduced pressure conditions may be in a range having no adverse influence on an agricultural product to which the reduced pressure condition is applied, and can be set in view of reduction of the evacuating ability of a vacuum pump used for evacuation. The lower limit of a pressure is preferably 10 kPa, more preferably 12.5 kPa, but not limited thereto.

In addition, as one aspect of the preset invention, an aspect of a combination of the above-mentioned contact treatment under a reduced pressure condition and contact treatment under a normal pressure is possible, in which contact treatment under a normal pressure can be performed after the above-mentioned contact treatment under reduced pressure conditions, or the above-mentioned contact treatment under reduced pressure condition can be performed after contact treatment under a normal pressure.

[0011]

Contact treatment in the present invention may be any contact treatment as far as a cyclopropene compound can be contacted with an agricultural product under reduced pressure conditions, and an aspect thereof is not particularly limited. For example, there is an aspect in which an agricultural product is placed into an air-tight container, and the air in the container is removed by suction to an extent with a pump to obtain reduced pressure conditions, and then a cyclopropene compound is supplied in the container. In the present invention, since contact treatment is performed under reduced pressure conditions, contact treatment is preferably performed in an air-tight container. Here, a size and a shape of the container are not particularly limited, and may be as large as a storehouse. Further, such an aspect is also possible, in which an air-tight container is combined with a fruit sorting machine, and contact treatment of the present invention is performed during fruit-sorting. Additionally, contact treatment of the present invention may be performed at the same time upon reduced pressure pre-cooling and vacuum pre-cooling which have previously been performed in treatment of vegetables.

[0012]

In the present invention, the agricultural product refers to any product which is derived from a plant, and the quality of which is deteriorated by ethylene. Preferably, the agricultural product includes fruit, vegetables and ornamental plants. According to the method of the present invention, deterioration of the quality of an agricultural product due to ethylene, that is, softening of flesh, decrease in the content of an acid and discoloration of flesh in a fruit such as an apple, a pear and the like, development of russet spotting in a vegetable such as a lettuce, and withering and flower falling in ornamental plants can be suppressed. Also, in the present invention, it is desirable that an agricultural product is subjected to contact treatment in a short period of time after harvesting, and a time from harvesting to contact treatment is different depending on a crop and a variety, being not particularly limited. It is preferable that an agricultural product is subjected to contact treatment from immediately

after harvesting to 7 days after harvesting, and it is more preferable that an agricultural product immediately after harvesting is subjected to contact treatment.

[0013]

Examples of a fruit, quality deterioration of which can be suppressed by the present invention, include, but not limited thereto, fruits such as an apple (Malus(domestica), pears (Pyrus spp.), peaches (Prunus persica), an apricot (Prunus armeniaca), a plum (Prunus spp.) such as Japanese plum (Prunus salicina), a Japanese apricot (Prunus mume), a persimmon (Diospyros kaki), a kiwi (Actinidia chinesis), a blueberry (Vaccinium spp.), citrus fruits (Citrus spp.), a banana (Musa sapientum), a pinapple (Ananas comosus), a papaya (Carica papaya), a mango (Mangifera indica), an avocado (Persea Americana), a melon (Cucumis melo), a strawberry (Fragaria(ananassa) and a tomato (Lycopersicon esculentum).

Preferable fruits are an apple, a pear, a persimmon, a peach, a plum, a melon and a Japanese apricot.

[0014]

Examples of a vegetable, quality deterioration of which can be suppressed by the method of the present invention, include, but not limited thereto, leaf vegetables such as a lettuce (Lectuca sativa) a spinach (Spinacia oleracea), a cabbage (Brassica oleracea), a broccoli (Brassica oleracea), a cauliflower (Brassica oleracea), and an asparagus (Asparagus officinalis), root vegetables such as a potato (Solanum tuberosum) and a carrot (Daucus carota), fruit vegetables such as a cucumber (Cucumis sativus), a soybean (Glycine max), a lima bean (Phaseolus limensis), a pea (Pisum sativum), a cone (Zea mays), and a kidney bean (Phaseolus vulgaris), Welsh onions such as an onion (Allium cepa), and fragrant grasses such as a

basil (Ocimum basilicum), an oregano (Origanum vulgare), and a dill (Anethum graveolens).

[0015]

Examples of a flowers and ornamental plants, quality deterioration of which can be suppressed by the method of the present invention, include, but not limited thereto, an azalea (Rhododendron spp.), a hydrangea (Hydrangea macrophylla), a hibiscus (Hibiscus rosa sinensis), a snapdragon (Antirrhinum majus), a poinsettia (Euphorbia pulcherrima), a cactus (e.g. Cactaceae schlumbergera truncata), a begonia (Begonia spp.), a rose (Rosa(hybrida), a tulip (Tulipa gesneriana), a narcissus (Narcissus spp.), a petunia (Petunia (Hybrida), a carnation (Dianthus caryophyllus), a lily (Lilium spp.), a gladiolus (Gladiolus spp.), an alstroemeria (Alstroemeria sp.), an anemone (Anemone coronaria), a columbine (Aquilegia spp.), a Japanese angelica tree (Aralia elata), an aster (Callistephus chinensis), a bougainvillea (Bougainvillea glabra), a camellia (Camellia spp.), a bellflower (Campanula puncata), a cockscomb (Celosia argentea), a conifer (Chamaecyparis spp.), a chrysanthemum (Chrysanthemum morifolium), a clematis (Clematis spp.), a cyclamen (Cyclamen persicum), a freesia (Freesia refracta) and Orchidaceae orchids.

The present invention will be explained in detail below by way of Examples, and such Examples are described for illustration, and do not limit the scope of the present invention at all.

[0016]

[Examples]

Example 1

Using a Japanese pear (variety "Shinsei") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was

performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber (volume 30L, same in the following Examples), and contact-treated for 1 hour or 16 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 12.5 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 30 minutes or 1 hour under the reduced pressure (12.5 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 2 weeks, and hardness of flesh and pH of a fruit juice which is an index for the content of an acid were measured. In addition, browning of flesh and fruit core, which is an index for an extent of storage disorder was assessed by naked eyes. Contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on a day for harvesting a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured and assessed. Further, regarding non-treated fruit, the above mentioned index before storage was also measured and assessed. The results are shown in Table 1. Different alphabets in Table indicate that a significant difference was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls). In Table showing the results of the following Examples 1 to 10, "1-MCP" denotes 1-methylcyclopropene.

[0017]

Table 1

Treatment		Hardness of flesh (N)	pH of fruit juice	Presence or absence of browning
Before storage		21.46	4.87	Absence
	Non-treatment	16.07a	5.13	Presence
After storage	Normal pressure 1 hour 1-MCP treatment	16.46a	5.07	Presence
	Normal pressure 16 hours 1-MCP treatment	21.17b	5.07	Absence
	Reduced pressure 30 minutes 1-MCP treatment	20.58b	5.10	Slight presence
	Reduce pressure 1 hour 1-MCP treatment	20.97b	4.97	Absence

[0018]

In a Japanese pear (Shinsei) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 12.5 kPa. The effect of contact treatments for 1 hour and 30 minutes under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 16 hours under the normal pressure condition.

[0019]

Example 2

Using a Japanese pear (variety "Shinsei") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 16 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 12.5 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was

placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute or 10 minutes under the reduced pressure (12.5 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 2 weeks, and hardness of flesh and pH of a fruit juice which is an index for the content of an acid were measured. In addition, browning of flesh and fruit core, which is an index for an extent of storage disorder was assessed by naked eyes. Contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on a day for harvesting a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured and assessed. Further, regarding non-treated fruit, the above mentioned index before storage was also measured and assessed. The results are shown in Table 2. Different alphabets in the same row after storage indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

Table 2

[0020]

Treatment		Hardness of flesh (N)	pH of fruit juice	Presence or absence of browning
Before storage		22.34	4.68	Absence
	Non-treatment	15.39a	5.13b	Presence
After storage	Normal pressure 16 hours 1-MCP treatment	22.74c	4.92a	Absence
	Reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	18.72b	4.90a	Absence
	Reduced pressure 10 minutes 1-MCP treatment	22.25c	5.00ab	Absence

[0021]

In a Japanese pear (Shinsei) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 12.5 kPa. The effect of contact treatment for 10 minutes under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 16 hours under the normal pressure condition. Also, in even contact treatment for 1 minute under the reduced pressure, the quality deterioration suppressing effect was recognized as compared with non-treatment.

[0022]

Example 3

Using a Japanese pear (variety "Kosui") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 16 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (25.0 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 2 weeks, and hardness of flesh and pH of a fruit juice which is an index for the content of an acid were measured. In addition, an extent of storage disorder was assessed by tasting. Contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on a day for harvesting a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured and assessed.

Further, regarding non-treated fruit, the above-mentioned index before storage was also measured and assessed. The results are shown in Table 3. Different alphabets in Table indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

[0023]

Table 3

Treatment		Hardness of flesh (N)	pH of fruit juice	Tasting
	Before storage	24.89	5.30	Better
	Non-treatment	19.11	6.02c	Worse
After storage	Normal pressure 16 hours 1-MCP treatment	22.44	5.22a	Better
	Reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	21.36	5.57b	Better

[0024]

In a Japanese pear (Kosui) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1 methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 25.0 kPa. The effect of contact treatment for 1 minute under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 16 hours under the normal pressure condition.

[0025]

Example 4

Using a Japanese pear (variety "Hosui") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 16 hours under a normal pressure.

2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (25.0 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 2 weeks, and hardness of flesh and pH of a fruit juice which is an index for the content of an acid were measured. Contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on a day for harvesting a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured. Further, regarding non-treated fruit, the above mentioned index before storage was also measured. The results are shown in Table 4. Different alphabets in Table indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

[0026]

Table 4

Treatment		Hardness of flesh (N)	pH of fruit juice
	Before storage	19.11	4.62
After storage	Non-treatment	15.39	4.68b
	Normal pressure 16 hours 1-MCP treatment	18.72	4.37a
	Reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	17.25	4.43a

[0027]

In a Japanese pear (Hosui) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1 methylcyclopropene was remarkably enhanced by

treatment under the reduced pressure condition of 25.0 kPa. The effect of contact treatment for 1 minute under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 16 hours under the normal pressure condition.

[0028]

Example 5

Using an apple (variety "Sansa") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 12 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (25.0 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 2 weeks, and hardness of flesh, pH of a fruit juice which is an index for the content of an acid, and the ethylene concentration in a fruit core were measured. Contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on the following day for harvesting a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured. Further, regarding non-treated fruit, the above mentioned index before storage was also measured. The results are shown in Table 5. Different alphabets in the same row after storage in Table indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

[0029]

Table 5

Treatment		Hardness of flesh (N)	pH of fruit juice	Ethylene concentration in fruit core (µL/L)
Before storage		62.72	3.62	1.46
	Non-treatment	35.08a	3.50b	27.54b
After storage	Normal pressure 12 hours 1-MCP treatment	61.05b	3.38a	1.86a
	Reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	- 63.21b	3.40a	0.97a

[0030]

In an apple (Sansa) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 25.0 kPa. The effect of contact treatment for 1 minute under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 12 hours under the normal pressure condition.

[0031]

Example 6

Using an apple (variety "Orin") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 16 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and

contact-treated for 1 hour under the reduced pressure (25.0 kPa).

3) A fruit was placed into a sealed chamber. Subsequently, a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa, and the fruit was kept in the chamber for 1 hour under the reduced pressure (25.0 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above-mentioned 1), 2) or 3) was stored at 25 degrees C for 3 weeks, and hardness of flesh and mealy of flesh were measured. In addition, treatments of the above-mentioned 1), 2) and 3) were performed regarding fruits which had been stored for about 1 month after harvesting of fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1), 2) or 3) (non-treatment), similar storage was performed, and the above-mentioned index was measured. Further, regarding non-treated fruit, the above-mentioned index before storage was also measured. The results are shown in Table 6. Different alphabets in the same row after storage in Table indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

[0032] Table 6

Treatment		Hardness of flesh (N)	Mealy of flesh
Before storage		52.72	Absence
	Non-treatment	41.16ab	Remarkable
After storage	Normal pressure 16 hours 1-MCP treatment	42.06ab	Slight
	Reduce pressure 1 hour 1-MCP treatment	44.02b	Slight
	Reduced pressure 1 hour treatment without use of 1-MCP	37.73a	Remarkable

[0033]

In an apple (Orin) fruit, the quality deterioration suppressing effect

of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 25.0 kPa. The effect of contact treatment for 1 hour under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 16 hours under the normal pressure condition.

No quality deterioration suppressing effect was recognized in a group undergoing only reduced pressure.

[0034]

Example 7

Using a peach (variety "Yuzora") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration 1 ppm in a chamber) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 24 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (25.0 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 9 days, and hardness of flesh and was measured. In addition, contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on the next day from harvesting of fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured. Further, regarding non-treated fruit, the above mentioned index before storage was also measured. The results are shown in Table 7.

[0035]

Table 7

Treatment		Hardness of flesh (N)
	Before storage	32.93
After storage	Non-treatment	3.37
	Normal pressure 24 hours 1-MCP treatment	4.38
	Reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	4.24

[0036]

In a peach (Yuzora) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 25.0 kPa. The effect of contact treatment of 1 minute under the reduced pressure condition was approximately equal to that of contact treatment for 24 hours under the normal pressure condition.

[0037]

Example 8

Using a peach (variety "Akatsuki") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit and 1-methylcyclopropene (concentration in a chamber 1 ppm) were placed into a sealed chamber, and contact-treated for 12 hours under a normal pressure.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (25.0 kPa). Then, the pressure was returned to a normal pressure, and contact treatment was carried out for 12 hours while the concentration of 1-methylcyclopropene in

the chamber was maintained at 1 ppm.

The fruit which had been subjected to treatment of the above mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 5 days, and hardness of flesh was measured. In addition, contact treatment of the above mentioned 1) or 2) was performed on a day for harvesting of a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above mentioned index was measured. Further, regarding a non-treated fruit, the above mentioned index before storage was also measured. The results are shown in Table 8. Different alphabets in Table indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

[0038]

Table 8

	Treatment	Hardness of flesh (N)
	Before storage	30.89
	Non-treatment	3.24a
After storage	Normal pressure 12 hours 1-MCP treatment	2.84a
	Normal pressure 12 hours 1-MCP treatment after reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	6.18b

[0039]

In a peach (Akatsuki) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 25.0 kPa. By combining contact treatment for 1 minute under the reduced pressure condition with contact treatment for 12 hours under the normal pressure condition, the remarkably superior effect was recognized as compared with the case of

only contact treatment for 12 hours under the normal pressure condition. [0040]

Example 9

Using a peach (variety "Akatsuki") fruit (6 fruits were used per group) as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (25.0 kPa). Then, the pressure was returned to a normal pressure, and contact treatment was carried out for 12 hours while the concentration of 1-methylcyclopropene in the chamber was maintained at 1 ppm.
- 2) A fruit was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 25.0 kPa. Subsequently, 1 methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 12 hours under the reduced pressure (25.0 kPa).

The fruit which had been subjected to treatment of the above-mentioned 1) or 2) was stored at 25 degrees C for 5 days, and hardness of flesh was measured. Note that contact treatment of the above-mentioned 1) or 2) was performed on a next day from harvesting of a fruit. In addition, also regarding a fruit undergoing no treatment of 1) or 2) (non-treatment), similar storage was performed, and the above-mentioned index was measured. Further, regarding a non-treated fruit, the above-mentioned index before storage was also measured. The results are shown in Table 9. Different alphabets in Table indicate that a significant different was recognized at a risk rate of 5% (multiple range test of Newman-Keuls).

[0041]

Table 9

Treatment		Hardness of flesh (N)
	Before storage	37.84
After storage	Normal pressure 12 hours 1-MCP treatment after reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	4.39a
	Reduced pressure 12 hours 1-MCP treatment	7.11b

[0042]

In a peach (Akatsuki) fruit, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene was remarkably enhanced by increasing a time of contact-treatment under the reduced pressure condition.

[0043]

Example 10

Using a cut flower (5 ornamental plants were used per group) of a carnation (variety "Rosybabara") as an agricultural product, the following experiment was performed.

- 1) An ornamental plant and 1-methylcyclopropene (concentration in a chamber 1 ppm) were placed in a sealed chamber, and contact-treated for 1 hour or 12 hours under a normal pressure.
- 2) An ornamental plant was placed into a sealed chamber, and a pressure in the chamber was reduced to 12.5 kPa. Subsequently, 1-methylcyclopropene was placed therein to the concentration in the chamber of 1 ppm, and contact-treated for 1 minute under the reduced pressure (12.5 kPa).
- 3) An ornamental plant was placed in a sealed chamber. Subsequently, a pressure in the chamber was reduced to 12.5 kPa and the ornamental plant was kept in the chamber under the reduced pressure for 1

minute.

An ornamental plant which had been subjected to treatment of the above mentioned 1), 2) or 3) was stored at 20 degrees C for 14days, and an extent of withering of an ornamental plant was assessed by naked eyes. Assessment criteria were 4 stages; 0 = healthy, 1 = slight withering, 2 = intermediate withering, 4 = considerable withering, and an average of assessment in 5 ornamental plants was calculated. Note that the treatment above mentioned 1), 2) or 3) was performed on a day for harvesting an ornamental plant. In addition, also regarding an ornamental plant undergoing no treatment of 1), 2) or 3) (non-treatment), the similar storage was performed, and the above mentioned index was measured. An average of an extent of withering is shown in Table 10.

[0044]

Table 10

	Treatment	Extent of withering
	Non-treatment	1.2
After	Reduced pressure 1 minute treatment without use of 1-MCP	1.6
storage	Normal pressure 1 hour 1-MCP treatment	0.8
	Normal pressure 24 hours 1-MCP treatment	0.4
	Reduced pressure 1 minute 1-MCP treatment	0.4

[0045]

Also in a carnation ornamental plant, the quality deterioration suppressing effect of 1-methylcyclopropene is remarkably enhanced by treatment under the reduced pressure condition of 12.5 kPa. The effect of contact treatment for 1 minute under the reduced pressure condition was superior to that of contact treatment for 1 hour under the normal pressure

condition, and approximately equal to that of contact treatment for 24 hours under the normal pressure condition.

[0046]

[Effect of the invention]

As explained above, the present invention has the advantageous effect that, in a method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product using a cyclopropene compound, by contacting a cyclopropene compound with an agricultural product under reduced pressure conditions, deterioration of the quality of an agricultural product can be suppressed in a shorter period of time as compared with a time of contacting a cyclopropene compound and an agricultural product necessary under a normal pressure.

In addition, the present invention has the advantageous effect that, in a method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product using a cyclopropene compound, by contacting a cyclopropene compound and an agricultural product under reduced pressure conditions, the more superior quality deterioration suppressing effect can be attained as compared with the effect of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product attained by contact treatment under normal pressure conditions when the contact times are the same.

[Name of Document] Abstract

[Object]

Technique for effectively treating 1-substituted-cyclopropene [Solving means]

A method of suppressing deterioration of the quality of an agricultural product, comprising a step of contact-treating an agricultural product under reduced pressure conditions with a cyclopropene compound having the following formula:



wherein R is hydrogen, or substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, phenyl or naphthyl group; and substituents are independently halogen, alkoxy, or substituted or unsubstituted phenoxy. The method has the advantageous effect that deterioration of the quality of an agricultural product can be suppressed in a shorter period of time as compared with a time of contacting a cyclopropene compound and an agricultural product necessary under the normal pressure.

[Selected view]

None

Certified/Additional Information

Patent Application Number

JP2003-094402

Receipt Number

50300529113

Document Name

Application for Patent

Duty Officer

Sadao Kanesaki

6996

Creation Date

September 5, 2003

< Certified/Additional Information >

[Filing Date]

March 31, 2003

History Information on Applicant

Identification Number

[501203344]

1. Date of Change

[Reason for Change]

Address

Name

May 22, 2001 **New Registration**

3-1-1 Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken

Incorporated Administrative Agency,

National Agricultural Research Organization

2. Date of Change

[Reason for Change]

Address Name

October 1, 2003 Name Change

3-1-1 Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken

Incorporated Administrative Agency,

National Agriculture and Bio-oriented Research

Organization

History Information on Applicant

Identification Number

[591019726]

1. Date of Change

[Reason for Change]

Address

Name

February 28, 1997 Address Change

3-4-26 Motoazabu, Minato-ku, Tokyo

Rohm and Haas Japan K.K.

2. Date of Change

[Reason for Change]

Address

March 31, 2003 Address Change

3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi,

Kanagawa-ken

Name

Rohm and Haas Japan K.K.



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月31日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-094402

[ST. 10/C]:

[I P 2 0 0 3 - 0 9 4 4 0 2]

出 願 人
Applicant(s):

独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構

ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社

1.4

2004年 3月 5日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

RP-2-1546

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市藤本2-1 独立行政法人 農業技術研

究機構 果樹研究所内

【氏名】

樫村 芳記

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市藤本2-1 独立行政法人 農業技術研

究機構 果樹研究所内

【氏名】

羽山 裕子

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市藤本2-1 独立行政法人 農業技術研

究機構 果樹研究所内

【氏名】

伊東 明子

【特許出願人】

【識別番号】

501203344

【氏名又は名称】

独立行政法人 農業技術研究機構

【特許出願人】

【識別番号】

591019726

【氏名又は名称】 ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100073139

【弁理士】

【氏名又は名称】 千田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】

100112586

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 幸治



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011796

【納付金額】

8,400円

【その他】

国等以外のすべての者の持分の割合4/10

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9705233

【プルーフの要否】

要



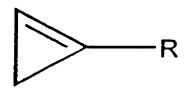
【書類名】明細書

【発明の名称】 1-置換-シクロプロペンの効率的処理技術

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式:

【化1】



〔式中、Rは水素、または置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、フェニル、またはナフチル基であり;置換基は独立してハロゲン、アルコキシ、または置換もしくは非置換のフェノキシである。〕のシクロプロペン化合物を、減圧条件下で農産物と接触処理する工程を含む、農産物の品質劣化抑制方法。

【請求項2】 シクロプロペン化合物のRが(C_1-C_8)アルキルである、 請求項1記載の、農産物の品質劣化抑制方法。

【請求項3】 農産物が、果実、野菜および花卉からなる群から選択される請求項1または2記載の農産物の品質劣化抑制方法。

【請求項4】 農産物が、リンゴ、ナシ、カキ、モモ、スモモ、メロンおよびウメからなる群から選択される植物の果実である、請求項1~3のいずれか1項記載の、農産物の品質劣化抑制方法。

【請求項5】 減圧条件が、圧力50kPa以下である、請求項1~4のいずれか1記載の、農産物の品質劣化抑制方法。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、シクロプロペン化合物を用いた農産物の品質劣化抑制方法に関する



0

[0002]

【従来の技術】

果実、野菜および花卉をはじめとする多くの農産物においては、収穫後に様々な老化現象が進行する。リンゴ、ナシ等の果実では、果肉の軟化、酸含有量の低下、果肉の変色などが、レタスなどの野菜では、さび色斑点症の発生など、またカーネーションなどの花卉では、花弁の萎縮、花落ちなどがそれぞれ進行する。多くの場合、これらの老化現象は、植物ホルモンの一種であるエチレンにより促進されることから、貯蔵、流通、販売過程における老化による農産物の品質劣化を抑制するため、各種のエチレン生成抑制剤やエチレン作用阻害剤が開発されてきた。

これらの薬剤のうち、1-メチルシクロプロペンは極めて強力なエチレン作用の阻害効果を有しており、リンゴ、ナシ、カキ、バナナ、アボカド、レタス、カーネーションなど多くの果実、野菜、花卉をはじめとする農産物において、顕著な品質劣化抑制効果が認められている。従来、1-メチルシクロプロペンによる農産物の品質劣化抑制処理は、処理対象となる農産物を1-メチルシクロプロペンを含む空気と共に気密性の倉庫に一定時間密封することにより行われていた。

[0003]

しかし、1-メチルシクロプロペンをはじめとするシクロプロペン化合物による農産物の品質劣化抑制効果は処理時間に依存しており、実用的な品質劣化抑制効果を得るには、農産物の種類にもよるが約12~24時間の処理時間が必要であった。このため、当該品質劣化抑制処理は、最小でも1日あたりの出荷量を単位として行うこととなり、選果場などにおける処理においては、大規模かつ気密性の高い処理施設が必要であった。また、約12~24時間の処理が行われる場合、日中に収穫した農産物を当日中に出荷できず、速くとも出荷が収穫の翌日になってしまう場合があるという問題も生じていた。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、シクロプロペン化合物による農産物の品質劣化抑制効果につい



て、種々の条件下で検討を行ったところ、減圧条件下においてシクロプロペン化 合物と農産物を接触させることにより、従来の常圧下での処理に比べて著しく短 時間で、農産物の品質劣化抑制効果が得られることを見出し、これに基づいて本 願発明を完成するに至った。

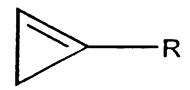
[0005]

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、シクロプロペン化合物を用いた農産物の品質劣化抑制方法において、減圧条件下でシクロプロペン化合物を農産物と接触させることにより、常圧下で必要とされるシクロプロペン化合物と農産物との接触時間と比べて、より短時間で農産物の品質劣化を抑制することが可能な、農産物の品質劣化抑制方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、式:

【化2】



〔式中、Rは水素、または置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、フェニル、またはナフチル基であり;置換基は独立してハロゲン、アルコキシ、または置換もしくは非置換のフェノキシである。〕のシクロプロペン化合物を、減圧条件下で農産物と接触させる工程を含む、農産物の品質劣化抑制方法に関する。

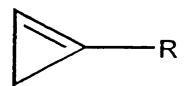
[0007]

【発明の実施の形態】

本発明において、シクロプロペン化合物とは、

式:

【化3】



〔式中、Rは水素、または置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、フェニル、またはナフチル基であり;置換基は独立してハロゲン、アルコキシ、または置換もしくは非置換のフェノキシである。〕を有する化合物である。

好ましくは、Rは(C_1-C_{10})アルキルである。より好ましくは、Rは(C_1-C_8)アルキルである。さらにより好ましくは、Rは(C_1-C_4)アルキルである。最も好ましくは、Rはメチルである。

[0008]

本発明におけるシクロプロペン化合物としては、市販のシクロプロペン化合物



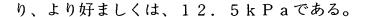
を使用しても良く、また、任意の公知の方法により製造したシクロプロペン化合物を使用しても良い。シクロプロペン化合物の製造方法としては、米国特許第5518988号および第6017849号に開示された方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0009]

本発明において、接触処理におけるシクロプロペン化合物の量は、農産物の種類、減圧条件、シクロプロペン化合物の種類などによって異なり、農産物の品質劣化を抑制できる量であれば良く、特に限定されるものでない。好ましくは、農産物と接触するシクロプロペン化合物の量は、接触処理における農産物の周囲の雰囲気中でのシクロプロペン濃度として、10ppb~2000ppbであり、より好ましくは、500ppb~1000ppbである。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

本発明における減圧条件下とは、圧力、および接触処理時間以外の条件を同じ にしてシクロプロペン化合物を農産物と接触処理した場合に、常圧条件下で接触 処理して達成される品質劣化抑制効果と同等またはそれ以上の品質劣化抑制効果 が、常圧条件下での接触処理時間よりも、より短時間で達成されることとなる、 常圧より低い圧力下であること、および/または圧力以外の条件を同じにしてシ クロプロペン化合物を農産物と接触処理した場合に、常圧条件下で接触処理して 達成される品質劣化抑制効果よりも優れた効果が得られる、常圧より低い圧力下 であることをいう。ここで、常圧条件下におけるよりも効果が優れる態様として は、エチレンに起因する各種老化現象を防止できる期間がより長いこと、および /またはエチレンに起因する各種老化現象の程度がより抑制されること等が挙げ られる。具体的には、減圧条件は、シクロプロペン化合物の種類および使用量、 農産物の種類等により変化するものであるが、好ましくは、50kPa以下、よ り好ましくは、35kPa以下、さらにより好ましくは、25kPa以下、最も 好ましくは、12.5kPa以下の圧力である。また、減圧条件下における圧力 の下限は、減圧条件が適用される農産物に悪影響を及ぼさない範囲であれば良く 、また、減圧に使用される真空ポンプの排気能力の低下などを考慮して設定でき 、特に限定されるものではないが、好ましくは、圧力の下限は、10kPaであ



また、本発明の1態様として、減圧条件下での上記接触処理後に常圧下での接触処理が行われる、または常圧下での接触処理後に減圧条件下での上記接触処理が行われるといった、減圧条件下での上記接触処理と常圧下での接触処理が組合わされるような態様も可能である。

[0011]

本発明において接触処理は、シクロプロペン化合物を減圧条件下で農産物と接触させることができるのであれば良く、その態様は特に限定されるものではない。例えば、気密性の容器内に農産物を入れ、ポンプなどで容器内の空気をある程度吸引除去して減圧条件にした後に、該容器内にシクロプロペン化合物を供給するような態様が挙げられる。本発明においては、減圧条件下で接触処理が行われるので、好ましくは、接触処理は気密性の容器内で行われる。ここで容器の大きさ、形状は特に限定されるものではなく、倉庫のような大きなものであっても良い。また、選果機に気密性の容器を組合わせ、選果中に本発明の接触処理を行わせるような態様も可能である。さらに、従来、野菜の処理で行われている減圧予冷、真空予冷の際に同時に本発明の接触処理を行うことも可能である。

[0012]

本発明において、農産物とは、植物由来の産物であって、エチレンによりその品質が劣化する任意の産物をいう。好ましくは、農産物は、果実、野菜および花卉である。本発明の方法により、エチレンに起因する農産物の品質劣化、すなわち、リンゴ、ナシ等の果実では、果肉の軟化、酸含有量の低下、果肉の変色など、レタスなどの野菜では、さび色斑点症の発生など、また、カーネーションなどの花卉では、萎縮、落花などを抑制することが可能となる。また、本発明においては、農産物は、収穫後短時間の間に接触処理に供されるのが望ましく、収穫から接触処理に供されるまでの時間は、作物、品種により異なり特に限定されるものではないが、収穫直後から収穫後7日後までに農産物が接触処理に供されるのがより好ましい。

[0013]

本発明の方法により品質劣化を抑制できる果実としては、リンゴ(Malus

×domestica)、ナシ類(Pyrus spp.)、モモ類(Prunus persica)、アンズ(Prunus armeniaca)、ニホンスモモ(Prunus salicina)などのスモモ(Prunus spp.)、ウメ(Prunus mume)、カキ(Diospyros kaki)、キウイフルーツ(Actinidia chinensis)、ブルーベリー(Vaccinium spp.)、カンキツ類(Citrus spp.)、バナナ(Musa sapientum)、パイナップル(Ananas comosus)、パパイヤ(Carica papaya)、マンゴー(Mangifera indica)、アボカド(Persea americana)、メロン(Cucumis melo)、イチゴ(Fragaria×ananassa)およびトマト(Lycopersicon esculentum)等の果実が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

好ましくは、果実は、リンゴ、ナシ、カキ、モモ、スモモ、メロンおよびウメ である。

[0014]

本発明の方法により品質劣化を抑制できる野菜としては、レタス(Lactuca sativa)、ホウレンソウ(Spinacia oleracea)、キャベツ(Brassica oleracea)、ブロッコリー(Brassica oleracea)、ブロッコリー(Brassica oleracea)、アスパラガス(Asparagus officinalis)などの葉菜類、バレイショ(Solanum tuberosum)やニンジン(Daucus carota)などの根菜類、キュウリ(Cucumis sativus)、ダイズ(Glycine max)、ライマメ(Phaseolus limensis)、エンドウ(Pisum sativum)、トウモロコシ(Zea mays)、インゲンマメ(Phaseolus vulgaris)などの果菜類、タマネギ(Allium cepa)などのネギ類、バジル(Ocimam basilicum)、オレガノ(Origanum vulgare)、ディル(Anethum graveolens)などの香草類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。



本発明の方法により品質劣化を抑制できる花卉としては、ツツジ(Rhododendron spp.)、アジサイ(Hydrangea macrophylla)、ハイビスカス(Hibiscus rosa—sinensis)、キンギョソウ(Antirrhinum majus)、ポインセチア(Euphorbia pulcherrima)、サボテン(例えば、Cactaceae schlumbergera truncata)、ベゴニア(Begonia spp.)、バラ(Rosa×hybrida)、チューリップ(Tulipa gesneriana)、スイセン(Narcissus spp.)、ペチュニア(Petunia×hybrida)、カーネーション(Dianthus caryophyllus)、ユリ(Lilium spp.)、グラジオラス(Gladiolus spp.)、アルストロメリア(Alstroemeria sp.)、アネモネ(Anemone coronaria)、オダマキ(Aquilegia spp.)、タラノキ(Araliaelata)、アスター(Callistephus chinensis)、ブーゲンビリア

Bougainvillea glabra)、ツバキ(Camellia spp.)、ホタルブクロ(Campanula puncata)、ケイトウ(Celosia argentea)、コニファー(Chamaecyparis spp.)、キク(Chrysanthemum morifolium)、クレマチス(Clematis spp.)、シクラメン(Cyclamen persicum)、フリージア(Freesia refracta)およびOrchidaceae科のラン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、かかる実施例は例示のために 記載されるものであり、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

[0016]

【実施例】

実施例1

農産物として日本ナシ(品種「新星」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバー(容量30L、以下の実施例で使用されたものもこれと同じである)に入れ、常圧下で、1時間または16時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力 1 2.5 k P a) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が <math>1 p p mとなるように入れ、減圧下で、30分間または 1 時間接触処理した。

上記1)または2)の処理を行った果実を、25℃で2週間貯蔵し、果肉硬度および酸含量の指標である果汁のpHを測定した。また、貯蔵障害の程度の指標である、果肉および果心の褐変を目視にて評価した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定、評価を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定、評価も行った。結果を表1に示す。なお、表中の異なるアルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman-Keulsの多重範囲検定)。また、以下の実施例1~9の結果を示す表中で「1-MCP」とは1-メチルシクロプロペンを示す。

 $[0\ 0\ 1\ 7]$

【表1】

表1

処理		果肉硬度(N)	果汁のpH	褐変の有無
	貯蔵前	21.46	4.87	なし
	無処理	16.07a	5.13	あり
貯	常圧1時間1-MCP処理	16.46a	5.07	あり
貯蔵	常圧16時間1-MCP処理	21.17b	5.07	なし
後	減圧30分間1-MCP処理	20.58b	5.10	ややあり
	減圧1時間1-MCP処理	20.97b	4.97	なし

[0018]

日本ナシ(新星)果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制

効果は、12.5kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下1時間および30分の接触処理では、常圧条件下16時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。

[0019]

実施例2

農産物として日本ナシ(品種「新星」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバーに入れ、常圧下で16時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力12.5kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように 入れ、減圧下で1分間または10分間接触処理した。

上記1)または2)の処理を行った果実を、25℃で2週間貯蔵し、果肉硬度および酸含量の指標である果汁のpHを測定した。また、貯蔵障害の程度の指標である、果肉および果心の褐変を目視にて評価した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定、評価を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定、評価も行った。結果を表2に示す。なお、貯蔵後の同一列内で異なるアルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman-Keulsの多重範囲検定)。

[0020]

【表2】

=	_
- 30	~
34	_

処理		果肉硬度(N)	果汁のpH	褐変の有無
	貯蔵前	22.34	4.68	なし
	無処理	15.39a	5.13b	あり
貯 蔵	常圧16時間1-MCP処理	22.74c	4.92a	なし
後	減圧1分間1-MCP処理	18.72b	4.90a	なし
	減圧10分間1-MCP処理	22.25c	5.00ab	なし

[0021]

日本ナシ (新星) 果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、12.5 k P a まで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下10分間の接触処理では、常圧条件下16時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。また、減圧下、1分間の接触処理であっても、無処理のものと比較して品質劣化抑制効果が認められた。

[0022]

実施例3

農産物として日本ナシ(品種「幸水」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバーに入れ、常圧下で16時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力25.0kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように 入れ、減圧下で1分間接触処理した。
- 上記1)または2)の処理を行った果実を、25℃で2週間貯蔵し、果肉硬度 および酸含量の指標である果汁のp Hを測定した。また、貯蔵障害の程度を食味 にて評価した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫日に行った。 また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵 を行い、上記指標の測定、評価を行った。さらに、無処理の果実については、貯 蔵前の上記指標の測定、評価も行った。結果を表3に示す。なお、表中の異なる

アルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman-Keulsの多重範囲検定)。

[0023]

【表3】

表3

	処理	果肉硬度(N)	果汁のpH	食味
	貯蔵前	24.89	5.30	良好
貯	無処理	19.11	6.02c	不良
貯蔵	常圧16時間1-MCP処理	22.44	5.22a	良好
後	減圧1分間1-MCP処理	21.36	5.57b	良好

[0024]

日本ナシ(幸水)果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、25.0kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下1分間の接触処理で、常圧条件下16時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。

[0025]

実施例4

農産物として日本ナシ(品種「豊水」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバーに入れ、常圧下で16時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力 25.0 k P a) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が 1 p p mとなるように入れ、減圧下で 1 分間接触処理した。
- 上記1)または2)の処理を行った果実を、25℃で2週間貯蔵し、果肉硬度 および酸含量の指標である果汁のpHを測定した。なお、上記1)または2)の 接触処理は果実の収穫日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実 (無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定を行った。さらに、 無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定も行った。結果を表4に示す

。なお、表中の異なるアルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman-Keulsの多重範囲検定)。

[0026]

【表4】

表4

処理		果肉硬度(N)	果汁のpH
	貯蔵前	19.11	4.62
貯	無処理	15.39	4.68b
蔵	常圧16時間1-MCP処理	18.72	4.37a
後	減圧1分間1-MCP処理	17.25	4.43a

[0027]

日本ナシ(豊水)果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、25.0kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下1分間の接触処理で、常圧条件下16時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。

[0028]

実施例5

農産物としてリンゴ(品種「さんさ」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバーに入れ、常圧下で12時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力 25.0kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が <math>1ppmとなるように入れ、減圧下で 1分間接触処理した。

上記1)または2)の処理を行った果実を、25で2週間貯蔵し、果肉硬度、酸含量の指標である果汁のpH、および果心内のエチレン濃度を測定した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫の翌日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測

定も行った。結果を表5に示す。なお、表中の、貯蔵後の同一列内で異なるアルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman – Keulsの多重範囲検定)。

[0029]

【表5】

表5

	処理	果肉硬度(N)	果汁のpH	果心内エチレン濃度 (μL/L)
	貯蔵前	62.72	3.62	1.46
貯	無処理	35.08a	3.50b	27.54b
貯蔵	常圧12時間1-MCP処理	61.05Ь	3.38a	1.86a
後	減圧1分間1-MCP処理	63.21b	3.40a	0.97a

[0030]

リンゴ (さんさ) 果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、25.0kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下1分間の接触処理では、常圧条件下12時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。

[0031]

実施例6

農産物としてリンゴ(品種「王林」)果実(各群 6 個の果実を使用)を用いて 、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバーに入れ、常圧下で16時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力25.0kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように 入れ、減圧下で1時間接触処理した。
- 3) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧 (チャンバー内の圧力 2 5. 0 k P a) し、減圧下で 1 時間保持した。

上記1)、2)または3)の処理を行った果実を、25℃で3週間貯蔵し、果 肉硬度および果肉の粉質化を測定した。なお、上記1)、2)または3)の処理 は果実の収穫後、約1ヶ月貯蔵した果実について行った。また、1)、2)また は3)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指 標の測定を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定 も行った。結果を表 6 に示す。なお、表中の、貯蔵後の同一列内で異なるアルフ ァベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman-Keulsの多重範囲検定)。

[0032]

【表 6】

	処理	果肉硬度(N)	果肉の粉質化
	貯蔵前	52.72	なし
	無処理	41.16ab	顕著
貯	常圧16時間1-MCP処理	42.06ab	わずか
貯 蔵	減圧1時間1-MCP処理	44.02b	わずか
後	1-MCP使用せず 減圧1時間処理	37.73a	顕著

[0033]

リンゴ(王林)果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効 果は、25.0kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、 減圧条件下1時間の接触処理では、常圧条件下16時間の接触処理とほぼ同等の 効果が認められた。

また、減圧のみを行った群では品質劣化抑制効果は認められなかった。

[0034]

実施例7

農産物としてモモ(品種「ゆうぞら」)果実(各群6個の果実を使用)を用い て、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン (チャンバー内での濃度1ppm) とを密 封チャンバーに入れ、常圧下で24時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力25.0kPa)

し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように入れ、減圧下で1分間接触処理した。

上記1)または2)の処理を行った果実を、25で9日間貯蔵し、果肉硬度を測定した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫の翌日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定も行った。結果を表7に示す。

[0035]

【表7】

==	-
***	•
-1.8	•

処理		果肉硬度(N)
	貯蔵前	32.93
貯	無処理	3.37
蔵	常圧24時間1-MCP処理	4.38
後	減圧1分間1-MCP処理	4.24

[0036]

モモ (ゆうぞら) 果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、25.0kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下1分間の接触処理では、常圧条件下24時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。

[0037]

実施例8

農産物としてモモ(品種「あかつき」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 果実と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密封チャンバーに入れ、常圧下で12時間接触処理した。
- 2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力25.0kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように 入れ、減圧下で1分間接触処理した。次いで、常圧に戻し、チャンバー内での1

ーメチルシクロプロペンを濃度を1ppmに維持して12時間接触処理を行った。

上記1)または2)の処理を行った果実を、25℃で5日間貯蔵し、果肉硬度を測定した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定も行った。結果を表8に示す。なお、表中の異なるアルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Newman-Keulsの多重範囲検定)。

[0038]

【表8】

==	_
-	-
-1X	_

	処理	果肉硬度(N)
	貯蔵前	30.89
	無処理	3.24a
貯	常圧12時間1-MCP処理	2.84a
蔵 後	減圧1分間1-MCP処理後 常圧12時間1-MCP処理	6.18b

[0039]

モモ(あかつき)果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、25.0 k P a まで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、減圧条件下1分間の接触処理に常圧条件下12時間処理を組合わせることにより、常圧条件下12時間の接触処理のみの場合よりも、著しく優れた効果が認められた。

[0040]

実施例 9

農産物としてモモ(品種「あかつき」)果実(各群6個の果実を使用)を用いて、以下の試験を行った。

1) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力 2 5. 0 k P a)

し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように入れ、減圧下で1分間接触処理した。次いで、常圧に戻し、チャンバー内での1-メチルシクロプロペンを濃度を1ppmに維持して12時間接触処理を行った。

2) 果実を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力 25.0kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が <math>1ppmとなるように入れ、減圧下で 12 時間接触処理した。

上記1)または2)の処理を行った果実を、25℃で5日間貯蔵し、果肉硬度を測定した。なお、上記1)または2)の接触処理は果実の収穫日の翌日に行った。また、1)または2)の処理を行わない果実(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定を行った。さらに、無処理の果実については、貯蔵前の上記指標の測定も行った。結果を表9に示す。なお、表中の異なるアルファベットは、5%の危険率で有意な差が認められたことを示す(Ne wman-Ke ulsの多重範囲検定)。

[0041]

【表9】

表9

20,5		
処理		果肉硬度(N)
貯蔵前		37.84
貯蔵後	減圧1分間1-MCP処理後 常圧12時間1-MCP処理	4.39a
	減圧12時間1-MCP処理	7.11b

[0042]

モモ(あかつき)果実においては、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制 効果は、減圧条件下で接触処理する時間を長くすることにより著しく高められた

[0043]

実施例10

農産物としてカーネーション(品種「ロッシーバーバラ」) 花卉の切花(各群 5本の花卉を使用)を用いて、以下の試験を行った。

- 1) 花卉と1-メチルシクロプロペン(チャンバー内での濃度1ppm)とを密 封チャンバーに入れ、常圧下で1時間または12時間接触処理した。
- 2) 花卉を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力12.5kPa) し、1-メチルシクロプロペンをチャンバー内での濃度が1ppmとなるように 入れ、減圧下で1分間接触処理した。
- 3) 花卉を密封チャンバーに入れ、減圧(チャンバー内の圧力12.5kPa)し、減圧下で1分間保持した。

上記1)、2)または3)の処理を行った花卉を、20℃で14日間貯蔵し、花卉の萎れの程度を目視により評価した。評価基準は4段階で、0=健全、1=わずかな萎れ、2=中程度の萎れ、4=甚だしい萎れとし、5本の花卉における評価の平均値を算出した。なお、上記1)、2)または3)の処理は花卉の収穫日に行った。また、1)、2)または3)の処理を行わない花卉(無処理)についても、同様の貯蔵を行い、上記指標の測定を行った。萎れの程度の平均値を表10に示す。

[0044]

【表10】

表10

処理		萎れの程度
	無処理	1.2
貯蔵	1-MCP使用せず 減圧1分間処理	1.6
後	常圧1時間1-MCP処理	0.8
	常圧24時間1-MCP処理	0.4
	減圧1分間1-MCP処理	0.4

[0045]

カーネーション花卉においても、1-メチルシクロプロペンの品質劣化抑制効果は、12.5kPaまで減圧した条件で処理することにより著しく高められ、

減圧条件下1分間の接触処理で、常圧条件下1時間の接触処理よりも優れ、常圧 条件下24時間の接触処理とほぼ同等の効果が認められた。

[0046]

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明は、シクロプロペン化合物を用いた農産物の品質劣化抑制方法において、減圧条件下でシクロプロペン化合物を農産物と接触させることにより、常圧下で必要とされるシクロプロペン化合物と農産物との接触時間と比べて、より短時間で農産物の品質劣化を抑制することができるという有利な効果を有する。

また、本発明は、シクロプロペン化合物を用いた農産物の品質劣化抑制方法において、減圧条件下でシクロプロペン化合物を農産物と接触させることにより、同じ接触時間の場合、常圧条件下での接触処理により達成される農産物の品質劣化抑制効果よりも、より優れた品質劣化抑制効果を達成できるという有利な効果を有する。

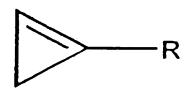
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1-置換-シクロプロペンの効率的処理技術。

【解決手段】 式:

【化1】



〔式中、Rは水素、または置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、フェニル、またはナフチル基であり;置換基は独立してハロゲン、アルコキシ、または置換もしくは非置換のフェノキシである。〕のシクロプロペン化合物を、減圧条件下で農産物と接触処理する工程を含む、農産物の品質劣化抑制方法。該方法は、常圧下で必要とされるシクロプロペン化合物と農産物との接触時間と比べて、より短時間で農産物の品質劣化を抑制することができるという有利な効果を有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-094402

受付番号 50300529113

書類名 特許願

担当官 兼崎 貞雄 6996

作成日 平成15年 9月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月31日

出願人履歴情報

識別番号

[501203344]

1. 変更年月日

2001年 5月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市観音台3-1-1

氏 名

独立行政法人 農業技術研究機構

2. 変更年月日

2003年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

茨城県つくば市観音台3-1-1

氏 名

独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構

特願2003-094402

出願人履歴情報

識別番号

[591019726]

1. 変更年月日

1997年 2月28日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区元麻布3丁目4番26号

氏 名

ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社

2. 変更年月日

2003年 3月31日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市高津区坂戸三丁目2番1号

氏 名

ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社